

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.04.015

磁控溅射 Al-Ti 合金薄膜的结构与性能变化^{*}

聂霞¹, 冒守栋¹, 晏敏胜², 郑必长¹, 李金龙¹, 宋振纶¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 海洋新材料与应用技术重点实验室, b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 昆明理工大学, 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘要: 采用磁控溅射共沉积法制备 Al-Ti 合金薄膜, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及纳米压痕仪等研究了薄膜成分、薄膜结构、薄膜形貌与薄膜力学性能之间的相互关系。结果表明: 当薄膜钛 (Ti) 含量低于 26% 时, 薄膜为晶态固溶体 (fcc Al(Ti)); 钛含量为 32% 时, 薄膜为固溶体-非晶混合相; 钛含量介于 35%~62% 时, 薄膜为非晶; 钛含量为 73% 时, 薄膜为非晶-固溶体混合相; 钛含量高于 76% 时, 薄膜为晶态固溶体 (hcp Ti(Al)); Al-Ti 薄膜的非晶区间为 32%~73% Ti。同时非晶薄膜的内部结构较晶体更为致密。非晶薄膜的硬度和模量较晶体更高。这表明共沉积法可快速研究 Al-Ti 薄膜的结构、形貌及性能随薄膜成分的变化, 并获取薄膜的非晶区间。

关键词: 磁控溅射; Al-Ti 薄膜; 固溶体; 非晶

中图分类号: TG174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)04-0095-05

Structure and Properties Variation of Al-Ti Alloy Coatings Prepared by Magnetron Sputtering

NIE Xia¹, MAO Shou-dong¹, YAN Min-sheng², ZHENG Bi-zhang¹, LI Jin-long¹, SONG Zhen-lun¹
(1a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, 1b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract: Al-Ti alloy coatings were prepared by co-deposition from two separate targets. The composition, structure, morphology, mechanical properties of the Al-Ti coatings and the relationships were studied by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and nano-indentation tester. The results show that the Al-26%Ti and Al-76%Ti coatings are solid solutions (fcc Al(Ti) and hcp Ti(Al) respectively). The coatings with Ti contents of 35%~62% are amorphous. The Al-32%Ti and Al-73%Ti coatings are mixed phases of amorphous and solid solutions. The amorphous range of the Al-Ti alloys is 32%~73%Ti. The morphologies of the amorphous alloys are denser, and the mechanical properties of the amorphous alloys are higher than those of the solid solutions. It indicates that the co-deposition method can study the variations of the structure, morphologies, mechanical properties of the Al-Ti alloys with the composition rapidly, and obtain the amorphous range of the coatings.

Key words: magnetron sputtering; Al-Ti coating; solid solution; amorphous

0 引言

Al 具有质轻、价廉、耐腐蚀等优点, 可采用喷

涂、热浸镀、气相沉积等方法制备, 因此被广泛应用于表面防护^[1]。然而, Al 的力学性能差, 表面

收稿日期: 2014-04-03; 修回日期: 2014-07-07; 基金项目: * 国家科技支撑计划项目 (2012BAE02B01); 浙江省自然科学基金 (Q14E010014); 浙江省创新团队资助项目 (2011R50006)

作者简介: 聂霞 (1989-), 女 (汉), 湖北孝感人, 硕士生; 研究方向: 金属的表面防护

网络出版日期: 2014-07-10 09:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140710.0933.001.html>

引文格式: 聂霞, 冒守栋, 晏敏胜, 等. 磁控溅射 Al-Ti 合金薄膜的结构与性能变化 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 95-99.

容易发生点蚀,限制了其进一步的发展^[2-3]。合金元素的增加可以改善 Al 的力学性能,增强其耐腐蚀性^[4-10],采用气相沉积的方法还可以形成非晶防护薄膜。由于非晶薄膜成分和结构均匀,没有晶界等晶体缺陷,力学性能和耐腐蚀性更为优异^[4-8, 11],因此 Al 基非晶薄膜的研究备受关注。

Al 基非晶薄膜只能在 Al 合金的一定成分区间获取,因此研究 Al 合金的非晶形成区间很重要。其中,Al-Ti 合金由于组成原子的晶体结构不同,表现出较大的非晶形成能力和较宽的非晶形成区间,具有广阔的应用前景。然而,在以往 Al-Ti 非晶形成区间的研究工作中,不同工艺得出的结果差异较大^[4-8, 12],文献[12]中更是没有 Al-Ti 非晶结构的形成。

鉴于文献[12]中的试验平台能够一次性沉积成分过渡变化的系列薄膜,避免了以往不同成分薄膜需多次制备的繁琐过程以及沉积条件非一致性所导致的薄膜之间可比性小的弊端^[4-8, 13],文中拟在同样的试验平台基础上,改变工艺参数,研究 Al-Ti 合金薄膜的结构与成分的关系,快速获取 Al-Ti 的非晶形成区间;同时,在不同的试验结果基础上,分析了工艺参数对薄膜结构的影响机理。

1 材料与方 法

试验采用可调节靶头角度的多靶磁控溅射系统,如图 1 所示。系统由对称分布的两个磁控溅射靶组成:左靶安装直径 100 mm、厚度 10 mm 的 Al 靶(纯度为 99.999%),右靶安装直径 100 mm、厚度 5 mm 的 Ti 靶(纯度为 99.995%),左靶、右靶分别由两台直流电源独立控制。大块样品托盘置于两靶之下,样品连续排列其间。沉

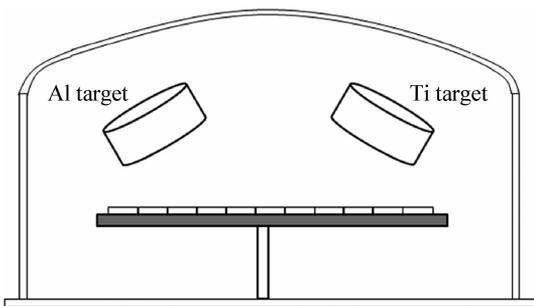


图 1 磁控溅射系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the magnetron sputtering apparatus

积的薄膜成分从左至右连续变化,左侧薄膜富含 Al 成分,右侧薄膜富含 Ti 成分。

以玻璃为基片,在镀膜前,依次在丙酮和乙醇中超声清洗 10 min 并吹干。玻璃片放入真空室后,抽真空至 1.0×10^{-3} Pa,通入氩气作为工作气体,流量为 40 mL/min,保持工作气压为 0.1 Pa。沉积薄膜时,Al 和 Ti 的功率分别为 120 W 和 200 W,沉积时间为 2 h。此外,轮流关闭 Ti、Al 靶沉积纯 Al 和纯 Ti 作为对比,沉积功率不变,沉积时间 3 h。

使用表面轮廓仪(Alpha-Step, IQ)测定薄膜厚度,使用连接着能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta FEG 250)测定薄膜成分并表征薄膜形貌,使用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance Bruker)和透射电子显微镜(Tecna F20, FEI)分析薄膜的晶体结构,使用纳米压痕仪(NANO G200, MTS)测定薄膜硬度和模量。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的成分和厚度变化

Al-Ti 薄膜的成分和厚度随薄膜与靶材的相对位置变化如图 2 所示。按照设计,沉积 Al-Ti 薄膜的成分随样品位置连续变化,其中 Ti 成分最小为 18%(文中所有的成分均为原子数分数),最大为 94%,相邻样品间成分差最大为 6% Ti, Al-Ti 薄膜的成分区间基本覆盖了 Al-Ti 合金的整个成分区间。Al-Ti 薄膜的厚度总体分布在 3.1~4.3 μm 之间,变化幅度缓慢连续。

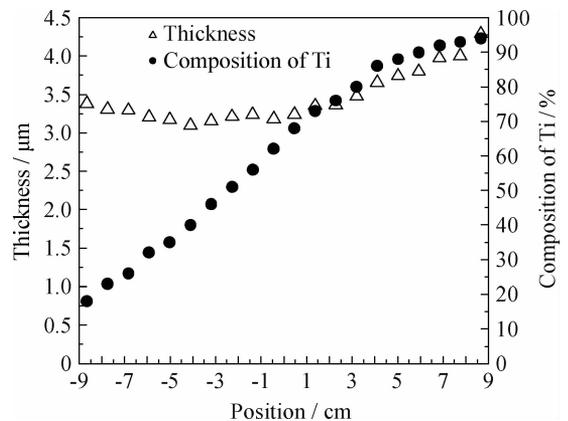


图 2 Al-Ti 薄膜的成分和厚度随样品位置的变化

Fig. 2 Composition and thickness of the Al-Ti coatings against the position of the samples

2.2 薄膜的结构变化

随成分变化的 Al-Ti 薄膜的 XRD 图谱如图 3 所示。当 Ti 含量为 26% 时, 38.5° 处出现了 Al(111) 面的晶体衍射峰, 表明薄膜为 Al 的固溶体 (fcc Al(Ti)); Ti 含量增为 32% 时, 38.5° 处晶体衍射峰强度变弱, 同时出现一个平滑的非晶峰, 表明薄膜为非晶和 Al 固溶体的混合相; Ti 含量为 35%~62% 时, 晶体衍射峰彻底消失, 只有一个平滑的非晶峰, 表明薄膜为非晶结构, 其中 Al-35% Ti 薄膜的 TEM 形貌如图 4 所示, 图中衬度均匀, 没有可见的晶体衍射条纹, 选区衍射中也没有衍射斑点, 仅有一个漫散环, 说明薄膜为典型的非晶结构, 与 XRD 结果一致; 当 Ti 含量继续增为 73% 时, 38.4° 处出现一个弱强度的 Ti(002) 面的晶体衍射峰, 与平滑的非晶峰叠加在一起, 表明薄膜此时为非晶和 Ti 固溶体的混合相; Ti 含量为 76% 时, 38.4° 处的晶体衍射峰强度增强, 表明薄膜为 Ti 的固溶体 (hcp Ti(Al))。

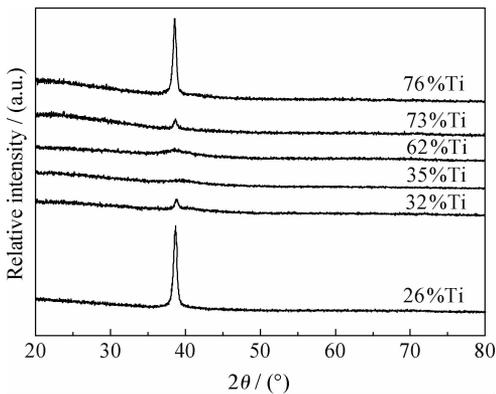


图 3 随薄膜成分变化的 Al-Ti 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the Al-Ti coatings with variation of the composition

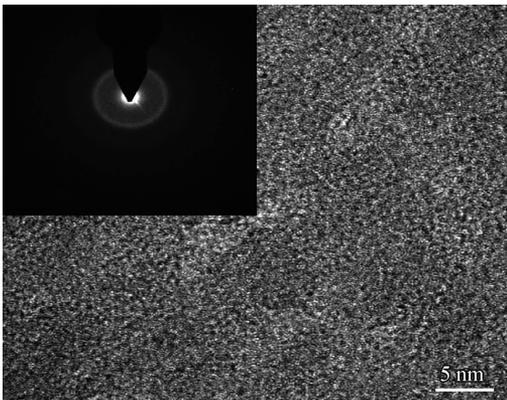


图 4 Al-35% Ti 薄膜的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM morphologies of the Al-35% Ti coating

当 Ti 含量增加时, Al-Ti 薄膜的结构发生了如下变化: 首先由固溶体过渡为非晶结构, 之后又过渡为固溶体; Al-Ti 薄膜的非晶区间为 32%~73% Ti, 完全非晶区为 35%~62% Ti。相比于文献[4-8]中 Al-Ti 的非晶区 35%~45% Ti 和 35%~60% Ti, 文中得到的 Al-Ti 非晶区更宽, 但具有一定的重叠性(35%~45% Ti)。

然而, 在制备方法和工艺参数基本相同的情况下, 文中 Al-Ti 合金的非晶区间较宽, 而文献[12]中 Al-Ti 合金并没有非晶结构。对比发现, 导致其结果不同的最大因素可能与薄膜厚度有关: 文中, 薄膜的厚度多在 $3.5 \mu\text{m}$ 左右, 而文献[12]中的薄膜厚度多在 $5 \mu\text{m}$ 左右, 最大的高达 $8 \mu\text{m}$ 。厚度影响薄膜结构的机理可能与沉积过程中的能量有关: 薄膜在不断沉积过程中, 原子或离子轰击所引入的能量不断积累, 到达一定限度时即导致非晶中析出晶体, 甚至全部转变为晶体相; 另外, 其它与沉积原子能量相关的因素都可能导致薄膜结构的变化^[14], 如溅射功率、工作气压和基体温度等。

2.3 薄膜的形貌变化

Al-Ti 薄膜的表面和截面形貌随薄膜成分的变化如图 5 所示。Al-26% Ti 薄膜表面有明显粗大的晶体颗粒, 颗粒间存在微孔, 薄膜截面呈现柱状晶生长, 孔隙较多, 致密度不高; Al-32% Ti 薄膜表面在连续平整的主体中分布着尺寸不一的鱼鳞状晶体颗粒, 薄膜截面致密度较 Al-26% Ti 提高, 但还是有明显的孔隙; Al-35% Ti 薄膜表面致密平整, 胞状组织呈密集连续分布, 薄膜截面较为致密, 孔隙较少; Al-62% Ti 薄膜表面细长胞状组织连续分布, 胞体之间有少量微孔存在, 薄膜截面有轻微的柱状生长, 致密度较高; Al-73% Ti 薄膜表面有细小的晶粒, 整体上比较平整致密, 薄膜截面呈现明显的柱状晶生长; Al-76% Ti 薄膜表面的晶粒尺寸较 Al-73% Ti 粗大, 薄膜截面致密度减小。

因此, 随着薄膜结构的变化, 薄膜的形貌也随之发生变化: 晶体薄膜孔隙较多, 且会呈现明显的柱状晶生长, 致密度不高; 非晶薄膜表面较为平整, 内部较为致密, 但仍然存在部分孔隙, 且会呈现轻微的柱状生长。其原因可能与溅射原子的能量有关: 文中的薄膜均在室温条件下沉积, 没有额外能量, 沉积原子无法克服溅射过程

中的阴影效应,因此薄膜容易呈现出柱状晶生长;另外,位于中心位置的样品与靶材的距离较远,溅射原子在到达样品之前与腔室中原子碰撞

的几率较高,到达样品时的能量较小,迁移扩散能力较低,从而导致薄膜即使为非晶结构,其内部也会存在一定的孔隙^[15]。

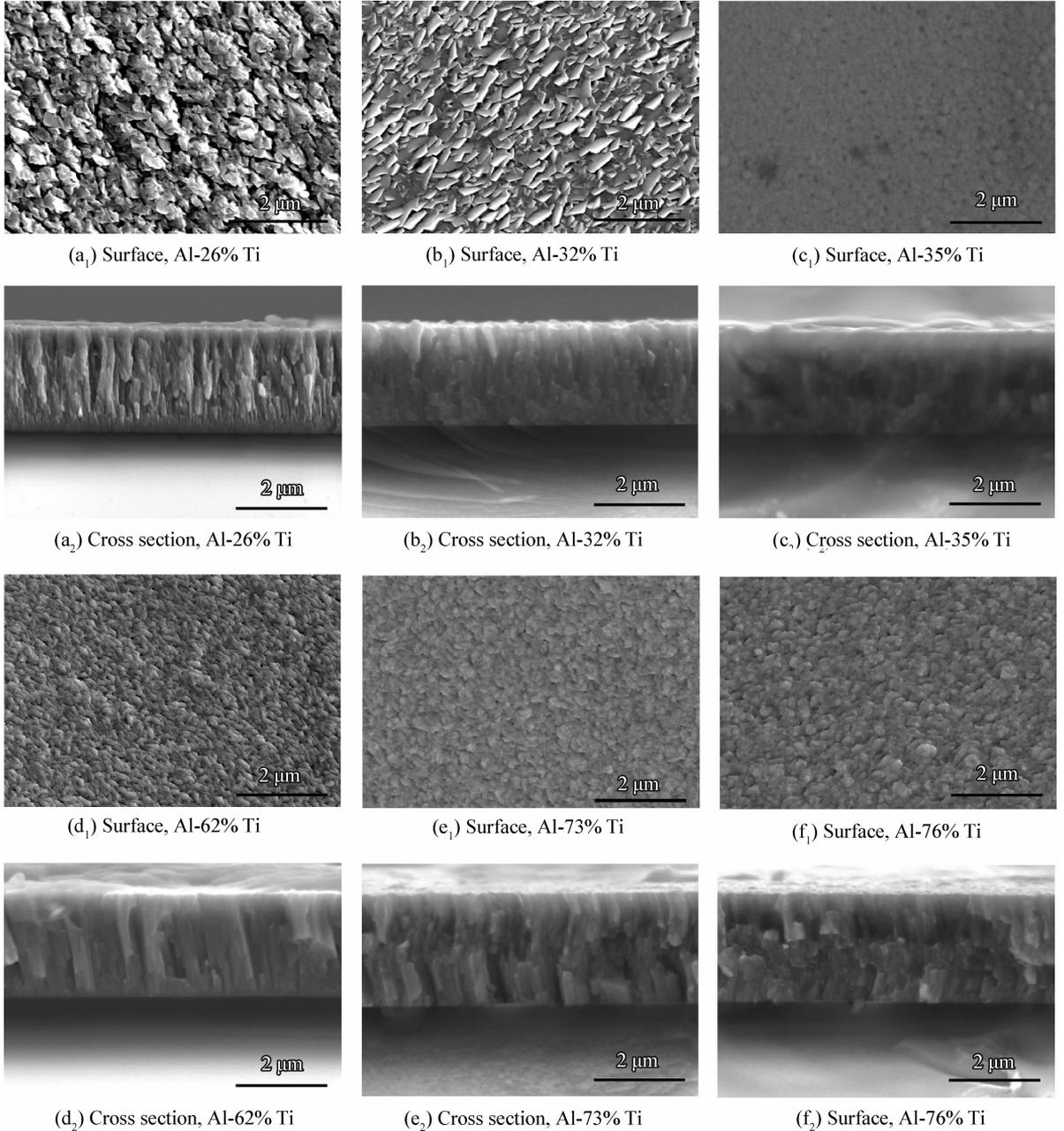


图5 Al-Ti薄膜的表面和截面形貌随薄膜成分的变化

Fig. 5 Surface and cross section morphologies of the Al-Ti coatings with the variation of the composition

另外,据薄膜的表面形貌可看出,薄膜的内部结构具有一定的方向性,如Al-26%Ti、Al-32%Ti和Al-62%Ti薄膜的表面颗粒均按一定的方向规则排列。薄膜的这种特性和溅射过程中原子的溅射方向有关,因为样品上的薄膜都是由不同方向上的两种原子混合而成;当两种原子

的能量不同时,其中一种必将起到主导作用,进而影响薄膜的结构取向。

2.4 薄膜的力学性能变化

Al-Ti薄膜的纳米硬度和模量随薄膜成分的变化如图6所示。Al-Ti薄膜的硬度与模量从纯Al开始增大,到Al-35%Ti时达到一个峰值,分

别为硬度 7.8 GPa,模量 124.6 GPa;峰值后,硬度与模量减小,至 Al-68%Ti 后平缓变化,到 Al-86%Ti 时陡增至纯 Ti。从薄膜硬度和模量随薄膜成分的整体变化趋势可知,当 Ti 含量为 35%~56%、薄膜为非晶结构时,薄膜的硬度和模量较高。薄膜的这种特性可能与其内部结构有关;具有非晶结构的成分区间 35%~56%Ti 与金属间化合物 Al_2Ti 和 $AlTi$ 的成分相近,因此非晶薄膜的内部原子排列可能类似于金属间化合物,从而表现出较高的硬度和模量^[7]。

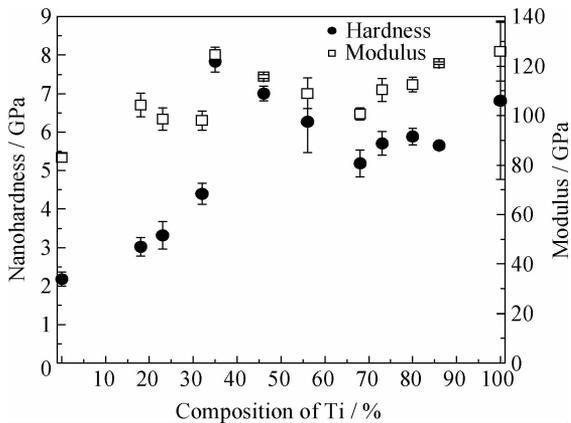


图6 Al-Ti 薄膜的纳米硬度与模量随薄膜成分的变化
Fig. 6 Nanohardness and modulus of the Al-Ti coatings with the variation of the composition

3 结论

(1) 当 Al-Ti 薄膜的 Ti 含量低于 26% 时薄膜为晶态固溶体 (fcc Al(Ti)), Ti 含量为 32% 时薄膜为固溶体-非晶混合相, Ti 含量介于 35%~62% 时薄膜为非晶, Ti 含量为 73% 时薄膜为非晶-固溶体混合相, 钛含量高于 76% 时薄膜为晶态固溶体 (hcp Ti(Al)); Al-Ti 薄膜的非晶区间为 32%~73% Ti。当 Ti 含量增加时, Al-Ti 薄膜的结构由固溶体过渡为非晶结构, 之后继续过渡为固溶体。

(2) 当 Al-Ti 薄膜的结构发生变化时, 薄膜的形貌、硬度和模量也随之发生变化。非晶薄膜内部致密度较高, 硬度和模量较大。

参考文献

[1] Mao S, Yang H, Li J, et al. The properties of aluminium coating on sintered NdFeB by DC magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2011, 85(7): 772-775.

[2] Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum [J]. Corrosion Science, 1999, 41(9): 1743-67.

[3] Sehgal A, Lu D, Frankel G S. Pitting in aluminum thin films supersaturation and effects of dichromate ions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(8): 2834-40.

[4] Sanchette F, Billard A, Frantz C. Mechanically reinforced and corrosion-resistant sputtered amorphous aluminium alloy coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 98(1): 1162-8.

[5] Sanchette F, Billard A. Main features of magnetron sputtered aluminium-transition metal alloy coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 142-144: 218-224.

[6] Sanchette F, Loi T H, Billard A, et al. Structure properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by rf magnetron sputtering: role of nitrogen [J]. Surface & Coatings Technology, 1995, 74: 903-909.

[7] Naka M, Shibayanagi T, Maeda M, et al. Formation and physical properties of Al base alloys by sputtering [J]. Vacuum, 2000, 59(1): 252-259.

[8] Creus J, Billard A, Sanchette F. Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate [J]. Thin Solid Films, 2004, 466(1): 1-9.

[9] Davis G D, Moshier W C, Long G G, et al. Passive film structure of supersaturated Al-Mo alloys [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3194-9.

[10] Shaw B A, Davis G D, Fritz T L, et al. The influence of tungsten alloying additions on the passivity of aluminum [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(11): 3288-95.

[11] Scully J R, Gebert A, Payer J H. Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses [J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(2): 302-313.

[12] Hampshire J, Kelly P J, Teer D G. The structure of co-deposited aluminium-titanium alloy coatings [J]. Thin Solid Films, 2004, 447: 418-424.

[13] Ophus C, Lubner E J, Edelen M, et al. Nanocrystalline-amorphous transitions in Al-Mo thin films: Bulk and surface evolution [J]. Acta Materialia, 2009, 57(14): 4296-4303.

[14] Tsai A P, Kamiyama T, Kawamura Y, et al. Formation and precipitation mechanism of nanoscale Al particles in Al-Ni base amorphous alloys [J]. Acta Materialia, 1997, 45(4): 1477-87.

[15] Thornton J A. High rate thick film growth [J]. Annual Review of Materials Science, 1977, 7(1): 239-260.

作者地址: 浙江宁波市镇海区中官西路 1219 号 315201
中国科学院宁波材料技术与工程研究所
Tel: (0574) 8669 7306
E-mail: niexia@nimte.ac.cn

(责任编辑: 黄艳斐)